

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-91338

(24) (44) 公告日 平成7年(1995)10月4日

(51) IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/08	MGD			
C 0 9 D 123/30	P F A			
201/06	P D D			
C 1 0 M 143/04				
143/06				

発明の数 3 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願昭62-141585
(22) 出願日 昭和62年(1987)6月8日
(65) 公開番号 特開昭63-305104
(43) 公開日 昭和63年(1988)12月13日

(71) 出願人 999999999
三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(72) 発明者 筒井 俊之
広島県大竹市御園1丁目3番6号
(72) 発明者 豊田 昭徳
山口県岩国市南岩国町2丁目103番21号
(72) 発明者 柏 典夫
山口県岩国市室の木1丁目2番9号
(74) 代理人 弁理士 小田島 平吉 (外1名)

審査官 板橋 一隆

(54) 【発明の名称】 液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のエポキシ化変性物であつて、

(i) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) エポキシ基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置しており、エポキシ基の含有割合が該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし0.5モルの範囲にあること、
によつて特徴づけられる液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体。

【請求項2】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のエポキシ化変性物であつて、

(i) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ お

よび $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) エポキシ基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置しており、エポキシ基の含有割合が該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし0.5モルの範囲にあること、
よって特徴づけられる液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤。

【請求項3】 エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のエポキシ化変性物であって、

(i) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状ヒドロキシル化変性エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) エポキシ基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置しており、エポキシ基の含有割合が該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし0.5モルの範囲にあること、
よって特徴づけられる液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途に関する。さらに詳細には、潤滑油配合剤、塗料用配合剤、樹脂用改質剤などの用途に優れた性能を発揮することのできる液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体およびその用途を提供するものである。

【従来の技術】

ギヤ油、エンジン油、グリース、金属加工油、離型剤などの潤滑油にはその使用目的に応じてその性能を向上させるために種々の添加剤が配合されており、これらの添加剤の大部分は極性化合物である。これらの添加剤が初期の目的を達成するためには、これらの潤滑油基油に対して溶解することが望ましいが、これらの添加剤の中には基油に対する親和性の低いものもあり、その場合は溶解することなく、基油中に単に分散している状態のものも多かった。最近、潤滑油基油が従来の鉱油からオレフィン重合体油に代表される合成潤滑油への代替が進行し

つつあるが、これらの合成潤滑油では上記の傾向が一層明瞭になっており、潤滑油の性能向上効果が十分に現われないことが多かった。従って、潤滑油用途の分野においては種々の潤滑油用添加剤の基油に対する溶解性を向上させることのできる相溶化剤が強く求められている。また、塗料の分野においても種々の目的に応じた添加剤が配合されている。たとえば、フイラー沈降防止剤、クレ防止剤、低温可撓性付与剤としては従来から超微粉シリカ、超微細沈降性炭酸カルシウム、ペントナイト、有機ペントナイト類などが用いられているが、使用目的によってはいずれも十分な性能を発揮しているとは言い難い。従って、塗料用途の分野においても上記性能に優れた塗料用配合剤が強く要望されている。

【発明が解決しようとする問題点】

本発明者らは、従来の潤滑油用配合剤において上述の問題点のあることを認識し、さらに優れた性能を発揮することのできるこれらの配合剤について鋭意検討した結果、特定の性状の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が新規物質であり、該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が上記目的を達成できることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の目的は新規物質である液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を提供することにある。

さらに、本発明の目的は、液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤および該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

本発明によれば、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のエポキシ化変性物であって、

(i) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分が10ないし85モル%および α -オレフィン成分が15ないし90モル%の範囲にあること、

(ii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく $\alpha\beta$ および $\beta\gamma$ のシグナルが観測されないこと、

(iii) 該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) が200ないし10000の範囲にあること、および

(iv) エポキシ基が該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置しており、エポキシ基の含有割合が該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100gあたり0.01ないし0.5モルの範囲にあること、
よって特徴づけられる液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が物質発明として提供され、さらには該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体からなる潤滑油用配合剤および該液状エポキシ化変性エチレ

ン系ランダム共重合体からなる塗料用配合剤が用途発明として提供される。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから構成される液状エチレン系ランダム共重合体のエポキシ化変性物であって、エポキシ基は該液状エチレン系ランダム共重合体の分子末端に位置するエチレンまたは α -オレフィンに由来する炭素・炭素不飽和結合を介して形成しており、少なくとも1個のエポキシ基が結合したものであり、たとえばJIS K-2269に基づき測定した流動点が50℃以下であり、JIS K-2283に基づき測定した100℃における動粘度が 1×10^5 センチストークス以下のものである。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を構成するエチレン成分の含有率は10ないし85モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%および α -オレフィン成分の含有率が15ないし90モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲にある。該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分の含有率が10モル%より少なくなり、 α -オレフィン成分の含有率が90モル%より多くなっても、また、該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエチレン成分の含有率が85モル%より多くなりかつ α -オレフィン成分の含有率が15モル%より少なくなっても潤滑油用配合剤または塗料用配合剤の性能が低下するようになる。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の ^{13}C -NMRスペクトル中に共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づく α および β のシグナルが観測されない。

また、該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) で測定した数平均分子量 (\bar{M}_n) は200ないし10000、好ましくは300ないし8000、とくに好ましくは500ないし5000の範囲にある。該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の数平均分子量が200より小さくなくても、また10000より大きくなっても潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。また、135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は0.01ないし0.4dl/g、好ましくは0.02ないし0.35dl/g、とくに好ましくは0.03ないし0.3dl/gの範囲である。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によって測定した分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) は1.1ないし4.0、好ましくは1.2ないし3.0、とくに好ましくは1.3ないし2.5の範囲である。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体のエポキシ基の含有割合は該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100g中に0.01ないし0.5モル、好ましくは0.015ないし0.3モル、とくに好ましくは0.02ないし

0.2モルの範囲である。該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100g中のエポキシ基の含有割合が0.01モルより少なくなると、潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになり、また該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体100g中のエポキシ基の含有割合が0.5モルより多くなると、潤滑油用配合剤または塗料用配合剤としての性能が低下するようになる。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を構成するエチレン系ランダム共重合体はエチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンから形成される液状エチレン系ランダム共重合体であり、そのエチレン成分 (a) は10ないし85モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲であり、その α -オレフィン成分 (b) は15ないし90モル%、好ましくは20ないし80モル%、とくに好ましくは30ないし70モル%の範囲である。

該液状エチレン系ランダム共重合体の135℃のデカリン中で測定した極限粘度 $[\eta]$ は通常は0.01ないし0.4dl/g、好ましくは0.03ないし0.3dl/gの範囲にあり、ペーパープレツシャーオスモメーター (VPO) によって測定した数平均分子量は通常は200ないし10000、好ましくは300ないし8000、とくに好ましくは500ないし5000にあり、GPC法によって測定した分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) は通常は4.0以下、好ましくは3.0以下、とくに2.5以下の範囲にある。

該液状エチレン系ランダム共重合体の炭素価は1ないし125、好ましくは2ないし85の範囲にある。該液状エチレン系ランダム共重合体はその共重合体分子の片末端にエチレン単位あるいは α -オレフィン単位に基づく炭素・炭素不飽和結合を有しているか、または片末端にエチレン単位あるいは α -オレフィン単位に基づく炭素・炭素不飽和結合を有しているものと共重合体分子の片末端に炭素・炭素不飽和結合を有していないものとの混合物である。

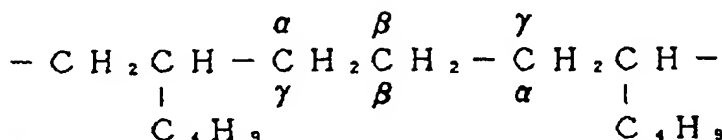
本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体をうるための変性反応に用いる場合には、共重合体分子の片末端がすべて炭素・炭素不飽和結合であるものが好ましい。

該液状エチレン系ランダム共重合体の構成成分である炭素原子数が3ないし20の α -オレフィン成分として具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどを例示することができる。また、非共役ポリエン成分として、具体的には、1,4-ヘキサジエン、1,4-ペンタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-エチリデン

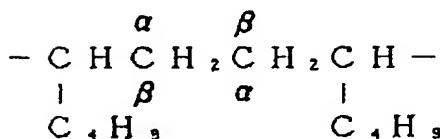
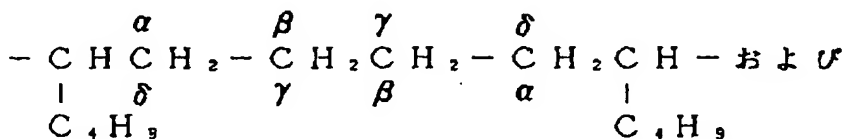
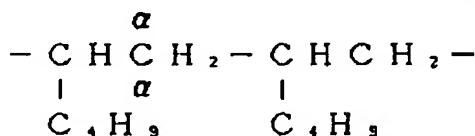
—2—ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5—ビニル—2—ノルボルネン、5—メチレン—2—ノルボルネン、1,5—シクロオクタジエン、5,8—エンドメチレンヘキサヒドロナフタレンなどを例示することができる。
該液状エチレン系ランダム共重合体の¹³C-NMRスペク

トル中には、共重合体主鎖中の隣接した2個の3級炭素原子間のメチレン連鎖に基づくαβおよびβγのシグナルが観測されない。

例えばエチレンと1—ヘキセンとの共重合体において、下記結合：



は、1—ヘキセンに由来する左側の3級炭素からみれば中央の3個のメチレン基は左側からα、β、γの位置にあり、一方右側の3級炭素からみれば左側からα、β、γの位置にある。それ故、上記結合単位中には、αγおよびββのシグナルを与えるメチレン基はあるが、αβおよびβγのシグナルを与えるメチレン基はない。
同様に1—ヘキセン同志が頭対尾で結合した下記結合：



には、α、αのシグナルを与えるメチレン基のみが存在し、αβおよびβγのシグナルを与えるメチレン基はない。

他方、下記結合

はそれぞれβγのシグナルおよびαβのシグナルを与えるメチレン基を有する。

さらに、該液状エチレン系ランダム共重合体は、下記式 (I)

$$B \equiv \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E}$$

..... (I)

[式中、P_Eは共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、P_Oはα—オレフィン成分の含有モル分率を示し、P_{OE}は全dyad連鎖のα—オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す。(ただし、該 (I) 式における各成分の含有モル分率は、末端成分を除き算出された値である。)]

で表わされるB値が、下記式 (II)

$$1.03 \leq B \leq 2 \quad \text{..... (II)}$$

を満足する範囲にある。

上記B値が大きい程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレン及びα—オレフィンの分布が一樣であり組成分布の狭い共重合体であることを示している。

該液状エチレン系ランダム共重合体は、好ましくは下記の如きB値を有している。

共重合体のエチレン含量が50モル%以下の場合：

$$1.0 + 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E) 、$$

より好ましくは一般式

$$1.0 + 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E) 、$$

とくに好ましくは一般式

$$1.0 + 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / (1 - P_E) 、$$

共重合体のエチレン含量が50モル%以上の場合：

$$1.3 - 0.3 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E 、$$

より好ましくは一般式

$$1.4 - 0.4 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E 、$$

とくに好ましくは一般式

$$1.5 - 0.5 \times P_E \leq B \leq 1 / P_E 、$$

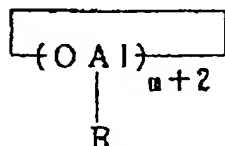
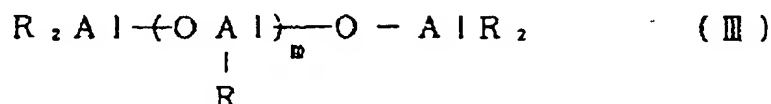
該液状エチレン系ランダム共重合体は、

(A) 共役π電子を有する基を配位子としたジルコニウ

ム化合物、および

(B) アルミノオキサン

からなる触媒の存在下に、エチレンと炭素原子数が3ないし20の α -オレフィンおよび必要に応じて非共役ポリエンを共重合せしめることにより調製することができる。



(式中、Rは炭化水素基を示し、mは好ましく5以上の整数を示す)

で表わされるアルミノオキサン、

から形成される触媒の存在下に、エチレンおよび α -オレフィンを共重合させる方法において適宜条件を選択することにより製造することができる。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を製造する方法としては以下の方法を具体的に例示することができる。

(1) 該液状エチレン系ランダム共重合体に、ギ酸、酢酸などの有機酸と過酸化水素との混合物を反応させる方法。

該反応においては、リン酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウムなどを緩衝剤として共存させることが好ましい。

(2) 該液状エチレン系ランダム共重合体と、m-クロロ過安息香酸などの有機過酸化物を反応させる方法。

さらに詳細には、(1)の反応において、過酸化水素1モルに対する有機酸の量は2ないし50モル、好ましくは5ないし25モルであり、反応温度は0ないし60℃、好ましくは10ないし50℃であり、それに要する時間は0.5ないし20時間、好ましくは1ないし10時間の範囲である。また、該液状エチレン系ランダム共重合体の不飽和結合1モルに対し、前記過酸化水素の添加量は1ないし10モル、好ましくは2ないし5モル、前記有機酸の添加量は10ないし100モル、好ましくは20ないし50モルであり、前記有機酸1モルに対し緩衝剤の添加量は0.05ないし0.5モル、好ましくは0.1ないし0.3の範囲である。また、反応の温度は0ないし100℃、好ましくは20ないし80℃であり、それに要する時間は1ないし30時間、好ましくは2ないし20時間の範囲である。さらにポリマーの濃度としては5ないし400g/l、好ましくは10ないし300g/lの範囲である。

(2)の方法において該液状エチレン系ランダム共重合体の不飽和結合1モルに対し有機過酸化物の添加量は1

該液状エチレン系ランダム共重合体は本出願人の出願に係る特開昭61-221207号公報および特願昭60-259835号、に提案した方法、具体的には、

[A] 周期律表のIVb族、Vb族およびVIb族よりなる群から選ばれた遷移金属の化合物、および

[B] 一般式 (III) または一般式 (IV)

(IV)

ないし10モル、好ましくは1ないし5モルの範囲にある。また、反応の温度は0ないし100℃、好ましくは10ないし80℃であり、それに要する時間は0.1ないし10時間、好ましくは0.5ないし5時間の範囲である。さらに、ポリマー濃度としては、5ないし400g/l、好ましくは10ないし300g/lの範囲である。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を製造する際に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、エチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル溶媒を挙げることができる。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は潤滑油用配合剤として利用することができる。潤滑油用配合剤としては、鉱油潤滑油基油、オレフィン系重合体または共重合体油などのオレフィン系合成潤滑油、シリコン系合成潤滑油、エステル系合成潤滑油等の合成潤滑油のいずれにも利用することができる。該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の配合割合は上記潤滑油基油100重量部に対して通常0.5ないし300重量部、好ましくは0.8ないし200重量部、とくに好ましくは1ないし150重量部の範囲である。該潤滑油には、該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の他に、潤滑油に配合されることが知られている種々の添加剤を配合することができる。該潤滑油用添加剤として具体的には鉱油（ニュートラオイル）、低分子 α -オレフィン重合体、シリコン系合成潤滑油、エステル系合成潤滑油、酸化安定剤、極圧剤、さびどめ添加剤、消泡剤、摩耗防止剤などを配合することができる。これらの成分の配合割合は適宜の範囲である。

該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が配合された潤滑油は、ギヤ油、エンジン油、グリース、金属加工油、離形剤などの用途に利用される。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は塗料配合剤として用いることができる。本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が配合さ

れる塗料として具体的には、塗膜形成用樹脂成分としてアルキッド樹脂またはその変性物、不飽和ポリエステルまたはその変性物、フェノール樹脂、エポキシ樹脂またはその変性物、尿素樹脂、メラミン樹脂などのアミノ樹脂、ポリウレタン樹脂、乾性油などの縮合系塗料用樹脂；アクリル系樹脂、ゴム系塗料用樹脂などの重合系塗料用樹脂などを含む塗料を例示することができる。該液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の配合割合は塗料中の塗膜形成要素成分100重量部に対して通常0.01ないし20重量部、好ましくは0.1ないし10重量部の範囲である。本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体が配合された塗料には、その他に従来から知られている種々の添加剤、たとえば顔料、溶剤（溶剤型塗料の場合）、分散媒（エマルジョン型塗料の場合）、レベリング剤、耐候安定剤などの適宜量が配合される。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は前記潤滑油用配合剤および前記塗料用配合剤の他に、種々の用途、たとえば潤滑油への固形添加剤の分散剤、ゴム又は樹脂の加工助剤、繊維加工助剤、ゴム又は樹脂の改質剤、可塑剤、インキの添加剤、金属イオン補足剤、イオン交換剤、農業展着剤、塗料の可塑性付与剤、塗料用プライマー改質剤、接着剤の改質剤などの用途に利用することができる。

【実施例】

次に本発明を実施例によって具体的に説明する。

なお、本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体およびその原料の液状エチレン系ランダム共重合体の組成および物性値の測定方法ならびにその評価法を以下に示した。

(1) ^{13}C -NMRの測定によりエチレン、 α -オレフィンおよびエポキシ基の含量を求めた。通常、測定条件は後記のB値測定条件と同一である。

$$B = \frac{P_{OE}}{2 P_O \cdot P_E}$$

【式中、 P_E は共重合体中のエチレン成分の含有モル分率を示し、 P_O は α -オレフィン成分の含有モル分率を示し、 P_{OE} は全dyad連鎖の α -オレフィン・エチレン連鎖のモル分率を示す）

B値は共重合体中における各モノマー成分の分布状態を表す指標であり、G. J. Ray (Macromolecules, 10, 773 (1977)、J. C. Randall (Macromolecules, 15, 353 (1982)、J. Polymer Science, Polymer Physics, Ed., 11, 275 (1973))、K. Kimura (Polymer, 25, 441 (1984))らの報告に基づいて、上記定義の P_E 、 P_O および P_{OE} を求めることによって算出される。上記B値が大きいく程、ブロック的な連鎖が少なく、エチレンおよび α -オレフィンの分布が一様であることを示している。

(2) 数平均分子量の測定方法

ベーパープレッシャーオスモメーター (VPO) を用い、分子量既知の標準サンプルとしてベンジルおよびスクアランを使用し、トルエン溶媒、80℃の条件にて常法により、数平均分子量 (\bar{M}_n) を測定した。

(3) 分子量分布 (\bar{M}_w/\bar{M}_n) の測定は武内著、丸善発行の「ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の如く行う。

① 分子量既知の標準ポリスチレン (東洋ソーダ (株) 製、単分散ポリスチレン) を使用して分子量MとそのGPC (Gel Permeation Chromatograph) カウントを測定し、分子量Mと V_e (Elution Volum) の相関図校正曲線を作製する。この時の濃度は0.02wt%とする。

② GPC測定法により試料のGPCクロマトグラフをとり、前記(1)によりポリスチレン換算の数平均分子量 (\bar{M}_n)、重量平均分子量 (\bar{M}_w) を算出し、 \bar{M}_w/\bar{M}_n 値を求める。その際のサンプル調製条件およびGPC測定条件は以下の通りである。

【サンプル調製】

(イ) 試料を0.1wt%になるようにトルエン溶媒とともに三角フラスコに採取する。

(ロ) 三角フラスコを70℃において1時間加温したのちステンレス製フィルター (孔径0.5 μ) で \bar{M}_n 過し、その \bar{M}_n 液をGPCにかける。

【GPC条件】

次の条件で実施した。

(イ) 装置: Waters社製 (150C-ALC/GPC)

(ロ) カラム: 東洋ソーダ製 (G4000H, G3000H, G2000H)

(ハ) 温度: 70℃

(ニ) 流速: 1.5ml/min

(4) B値

該液状低分子量エチレン系共重合体のB値は以下のごとく定義される。

$$\dots (I)$$

なお、B値は、10mm ϕ の試料管中で約200mgの共重合体を1mlのヘキサクロブタジエンに均一に溶解させた試料の ^{13}C -NMRのスペクトルを、通常、測定温度120℃、測定周波数25.05MHz、スペクトル幅1500Hz、フィルター幅1500Hz、パルス繰り返し時間4.2sec、パルス幅7 μ sec、積算回数2000~5000回の測定条件下で測定し、このスペクトルから P_E 、 P_O 、 P_{OE} を求めることにより算出される。

参考例1

液状変性エチレン系ランダム共重合体の製造

【アルミノオキシランの調製】

十分に窒素置換した400mlのフラスコに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ 037gとトルエン125mlを装入し、0℃に冷却後、トルエ

ン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500mmolを滴下した。次に、40℃まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応後、() 過により固液分離を行い、更に() 液よりトルエンを除去することによって白色固体のアルミノオキサン13gを得た。ベンゼン中での凝固点降下により求めた分子量は930であり、触媒成分[B]中に示したm値は14であった。重合にはトルエンに再溶解して用いた。

[重合]

4lの連続重合反応器を用いて、精製トルエンを4l/hr、アルミノオキサンをアルミニウム原子換算で20ミリグラム原子/hr、トルエンに溶解したビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.16ミリグラム原子/hrの割合で連続的に供給し、重合器内において同時にエチレン110l/hr、プロピレン500l/hrの割合で連続的に供給し、重合温度30℃、常圧、滞留0.5時間、ポリマー濃度が23g/lとなる条件下に重合を行なった。生成したポリマー溶液に水を加え脱灰を行なった後、トルエンを除去し120℃で12時間減圧乾燥することによりエチレン含量42モル%、プロピレン含量58モル%、数平均分子量1100、 $[\eta]$ 0.07dl/g、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.78、沃素価23、B値1.26の液状エチレン系ランダム共重合体を得られた。

該共重合体を実施例1の変性に用いた。

参考例2

参考例1においてエチレンの供給量を140l/hr、重合温度を45℃に変更し、ポリマー濃度が26g/lとなる条件下に重合を行った以外は、参考例1と同様に重合を行い、エチレン含量55モル%、プロピレン含量45モル%、数平均分子量600、 $[\eta]$ 0.04dl/g、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.81、沃素価41、B値1.27の液状エチレン系ランダム共重合体を得られた。

該共重合体を実施例2の変性に用いた。

参考例3

冷却管を装備した内容積1.5lのガラス製オートクレープに精製トルエン500mlおよび1-ヘキセン500mlを装入し、エチレンと窒素の混合ガス(それぞれ100l/hr、200l/hr)を流通させ、45℃に昇温した。その後、アルミノオキサンをアルミニウム原子換算で5.0ミリグラム原子、トルエンに溶解したビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリドをジルコニウム原子換算で0.02ミリグラム原子装入し重合を開始した。上記混合ガスを連続供給しながら50℃で1時間重合を行った。その後の操作は参考例1と同様に行い、エチレン含量65モル%、1-ヘキセン含量35モル%、数平均分子量950、 $[\eta]$ 0.06dl/g、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.75、沃素価26、B値1.28の液状エチレン系ランダム共重合体105gを得た。

該共重合体を実施例3の変性に用いた。

実施例1

充分に窒素置換した200mlのガラス製フラスコに、トル

エン54mlと液状エチレン系ランダム共重合体(参考例1) 5.4gを装入し、70℃まで昇温した。70℃に保持しながらトルエン33mlに溶解したm-クロロ過安息香酸1.1gを3時間かけて滴下した。更に、70℃で1時間反応を行った後、25℃に冷却し、次に Na_2SO_3 1.7gを添加し、25℃で30分間攪拌を続けた。その後、ポリマー溶液を5wt%の NaHCO_3 水溶液及び水で洗浄した後、トルエンを除去し乾燥することによりエチレン含量42モル%、プロピレン含量58モル%、数平均分子量1100、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.80、エポキシ基0.09モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.07dl/gの無色透明な液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体5.4gが得られた。尚、該共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくピークは検出されなかった。

実施例2

充分に窒素置換した100mlのガラス製フラスコに、酢酸16.2g、濃硫酸0.19mlおよび35wt%過酸化水素水2.6gを入れ、室温下で4時間攪拌した。その後、酢酸ナトリウムの3水和塩2.3gを添加し、室温下で20分間攪拌した。次に Na_2HPO_4 7.2gを加え5分間攪拌した後に、トルエン7mlと液状エチレン系ランダム共重合体(参考例2) 5.4gを加えた。引き続き40℃に昇温し、17時間攪拌を続けた。その後、ポリマー溶液をトルエン100ml中に移した。以後の操作は実施例1と同様に行い、エチレン含量55モル%、プロピレン含量45モル%、数平均分子量610、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.82、エポキシ基0.15モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.04dl/gの無色透明な液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体5.2gが得られた。尚、該共重合体の ^{13}C -NMRスペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ に基づくピークは検出されなかった。

実施例3

実施例1において液状エチレン系ランダム共重合体として参考例3のものを用いた以外は実施例1と同様に行い、エチレン含量65モル%、1-ヘキセン含量35モル%、数平均分子量970、 $(\eta_w/(\eta_n))$ 1.82、エポキシ基0.09モル/100g共重合体、 $[\eta]$ 0.07dl/gの無色透明な液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体5.3gが得られた。尚、該共重合体 ^{13}C -NMRスペクトルには $\alpha\beta$ 、 $\beta\gamma$ な基づくピークは検出されなかった。

評価例1

下記の方法によって、本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の潤滑油用配合剤としての性能を評価した。

(1) 試料の調製

300ml ビーカーにポリ α -オレフィンオリゴマーA (Mobil Chemical社製Mobil SHF-1001) 65重量部とポリ α -オレフィンオリゴマーB (Chevron Chemical社製Synflu id 6est PAO) 35重量部を採り、ガラス棒を用いてよく混合した後、市販ギヤ油パッケージ型添加剤(Texaco社製、TC9535;S24.1%、Pl.8%) 1重量部およびそれぞれ実施例1および3によって得られたエポキシ化変性共重

合体3重量部を加えて更にかきまぜ、2つの評価用潤滑油試料(Ⅰ)を調製した。また、同様の方法で、エポキシ化変性共重合体を加えずに調製して、比較評価用潤滑油試料(Ⅱ)を得た。

(2) 評価方法

(i) 相溶性

直径40mmのガラス製容器に試料100mlを採取し、一夜静置後、分光光度計を用い、波長660nmの光の吸光度(セル：硝子50mm、対称：ヘキサソール)を測定し、透明性を調べた。

〈評価〉

吸光度	0.05以下	0.05～0.15	0.15～0.25	0.25～0.35	0.35以上
評点	5	4	3	2	1

(ii) 加熱安定性

相溶性試験後の試料の入ったままのガラス製容器を80℃の恒温槽に1カ月間入れた後、取り出して室温下に一夜放冷し、上記(i)と同様の方法で透明性を評価した。

(iii) 抗乳化性

JIS K2520の方法に従って乳化層の消滅時間を調べた。

〈評価〉

乳化層消滅時間(分)	10以下	10～30	30～60	60～480	480以上
評点	5	4	3	2	1

(3) 評価結果

$$\text{顔料沈降率(\%)} = \frac{l}{l_0} \times 100$$

ここで、 l_0 ：顔料の充填高さ(40mm)

1:1カ月静置により顔料が沈降して出来た上部清澄層の高さ(mm)

(ii) クレ性

評価用塗料100重量部に対し変性ポリアミン系硬化剤(三井石油化学工業(株)社製、エポミツクQ-636)28重量部を加えてよく混合し、ガラス板に塗布し、その直後に垂直固定して静置したまま硬化させ、タレ度合いを観察しながらタレない最高塗布厚を求めた。

(3) 評価結果

第 1 表

評価項目	潤滑油試料(Ⅰ)		潤滑油試料(Ⅱ)
	実施例1	実施例3	
相溶性	4	4	2
加熱安定性	4	4	1
抗乳化性	5	5	5

評価例2

下記の方法によって、本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体の塗料用配合剤としての性能を評価した。

(1) 試料の調製

エポキシ樹脂A(三井石油化学工業(株)社製、エポミツクR-140)85重量部、エポキシ樹脂(同、エポミツクR-094)15重量部および実施例2によって得られたエポキシ化変性共重合体5重量部をよく混合したのち、これに珪石粉(竜森工業社製クリスタライトA-1)35重量部を加えて更によくかきまぜ、評価用エポキシ塗料(Ⅰ)を得た。また、同様の方法で、エポキシ化変性共重合体の代わりに市販の植物油重合系沈降防止剤を用いて比較評価用エポキシ塗料(Ⅱ)を調製した。

(2) 評価方法

(i) 顔料沈降率

内径18mm、高さ45mmのキャップ付ガラス容器に高さ40mmになるように試料を入れ、1カ月静置後の顔料沈降率を下式によって求めた。

第 2 表

評価項目	エポキシ塗料(Ⅰ)	エポキシ塗料(Ⅱ)
顔料沈降率(%)	0	60
タレ性(最高塗布厚：μ)	115	75以下

〔発明の効果〕

本発明により新規な液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体を得られる。

本発明の液状エポキシ化変性エチレン系ランダム共重合体は潤滑油用配合剤および塗料用配合剤として優れた効果を示す。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C 1 0 M 143/08

143/18

// C 1 0 N 40:00

40:04

40:20

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9159-4H